

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 55-036458
(43)Date of publication of application : 14.03.1980

(51)Int.CI. A01N 25/04

(21)Application number : 53-110942 (71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD
(22)Date of filing : 08.09.1978 (72)Inventor : OKAMOTO YUKIKAZU
TAGAMI MANABU

(54) STABLE AQUEOUS SUSPENSION PESTICIDE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: A stable aqueous suspension pesticide composition preservable for a long time, prepared by finely dispersing an active solid pesticide constituent having a water-solubility $\leq 1\text{wt\%}$ with a surfactant having an HLB ≤ 5 , and polyvinyl alcohol as essential constituents in water.

CONSTITUTION: (A) An active pesticide constituent having a water-solubility $\leq 1\text{wt\%}$, which is a solid at normal temperature, is mixed with proper amounts of (B) a surfactant having an HLB ≤ 5 , e.g. a sorbitan alkylate, (C) polyvinyl alcohol, (D) ethylene glycol, and (E) liquid paraffin as essential constituents, and the mixture is finely divided with water in a sand mill to give an easily water-thinnable aqueous suspension pesticide composition preservable for a long time without coarsening or settling of particles. The amounts of constituents (B), (C), (D), and (D) are 0.5W5.0wt%, 0.5W5.0wt%, 5W30wt%, and 5W30wt% respectively.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑯ 日本国特許庁 (JP)
⑰ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭55—36458

⑯ Int. Cl. 3
A 01 N 25/04

識別記号 庁内整理番号
7132—4H

⑯ 公開 昭和55年(1980)3月14日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑯ 安定な水性懸濁農薬組成物

⑯ 特願 昭53—110942

⑯ 出願 昭53(1978)9月8日

⑯ 発明者 岡本幸和
池田市鉢塚1丁目1番11号

⑯ 発明者 田上学
宝塚市堺2丁目14番7号
⑯ 出願人 住友化学工業株式会社
大阪市東区北浜5丁目15番地
⑯ 代理人 弁理士 木村勝哉 外1名

明細書

1. 発明の名称

安定な水性懸濁農薬組成物

2. 特許請求の範囲

常温で固体であり、かつ水溶解度が ~~以下~~ /重量%である農薬活性成分を、HLB₅以下^{以上}の界面活性剤、ポリビニルアルコール、エチレングリコールおよび流動パラフィンを必須成分として水中に微細分散してなる安定な水性懸濁農薬組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、常温で固体であり、かつ水溶解度が ~~以下~~ /重量%である農薬活性成分を、かつHLB₅以下^{以上}の界面活性剤、ポリビニルアルコール、エチレングリコールおよび流動パラフィンを必須成分として水中に微細分散してなることを特徴とする安定な水性懸濁農薬組成物であり、その目的とするところは、長期間保存しても分散粒子の肥大成長または沈降分離がなく、水溶解分散容易な水性懸濁農薬組成物を提供することである。

とにある。

従来、有害生物防除に用いられる農薬製剤で使用時水で希釈して散布する形態としては、乳剤、水和剤および懸濁形製剤(フロアブル)があり、それぞれの特徴もあって目的に応じ適用されている。其中懸濁製剤、特に水系懸濁製剤は、乳剤、水和剤に比し、有益動植物に対する薬害ならびに製造、貯蔵、輸送および散布時の安全性に関してしばしば問題となる有機溶剤を用いる必要がなく、これを最も安全な水とすることができる、また同様の意味において、より安全な界面活性剤の適用が可能であること、製造から散布まで全て便器式系で作業できるため粉塵飛散に伴う諸害がないこと、包装および使用後の包装材処理面においてより容易、かつ無害な材料の選択が可能であることとあいまって、原料および製造コストもより安価であること等の理由により、将来の農薬剤型としてより好ましく有益な特性をそなえたものである。しかし反面、本剤型は長期間保存した場合分散粒子が

肥大成長したり、または分離沈降したりする物性維持面において問題があり、これが普及上の最大の問題となっている。したがってこれの解決はきわめて有意義なことである。

ここにいう水性懸濁農薬とは、農薬活性成分を分散助剤と共に水中に微細分散してなるものであって、その製法としてはエアーミルあるいはハンマーミル等で固体農薬をあらかじめ微粉碎してから分散剤と共に水に分散させるか、または分散剤添加水中に固体農薬を混合してから擂潰機、ボールミル、振動ミル、タワーミル、アトライタ、コロイドミル、サンドミル等の湿式磨碎機で微粒化処理しながら分散させる方法が常用されている。かくして得られた懸濁組成物は通常前記した様な物性維持面での問題がある。したがってこれの改良方法として系の粘度を増大する方法あるいは分散値の見掛け上の比重を減ずる、つまり懸垂物質を加用するかまたは分散媒の比重を調節する方法あるいは分離沈降は止むを得ないとして、シリカ微粉末等を添加

(3)

散粒子は肥大成長し、100μ以上ないしは数mmになることすらしばしばである。このようになつたものは系の懸濁安定性が劣化するのみではなく、実用場面においても散布性あるいは効力、薬害等の面から実質的に使用不可となる。

本発明者らは、かかる有益な剤型を唯物性維持面にのみ問題があることを遮断とし、種々検討した結果、~~溶解度がノ重量%以下~~の微水溶性の有効成分であり、通常の分散懸濁系では分散粒子肥大成長および分散安定性の劣化のさけ難いものであっても、使用する界面活性剤のHLBを5以下のものに限定し、これにポリビニルアルコール、エチレングリコール、流動パラフィンの適正量を必須成分として混合し、これを水と共にサンドミル(高回転ビーズ分散機)等で微粒化処理することにより、上記欠点を排除した長期保存にたえ得る安定な懸濁系が得られることに到達し、本発明を完成した。

本発明に用いられるHLB5以下の界面活性剤、

(5)

特開昭55-36458(2)

して沈降しても硬い沈降層を形成させず再分散性を良くする方法等が提案されている(特公昭46-20319号、48-39617号、48-38150号、52-128224号、52-148625号、特開昭48-32918号、49-126435号、50-76236号、52-64431号公報、米国特許第2976210号、2937803号、3184380号、4071617号明細書)。

一般に懸濁系における物性劣化は分散粒子の沈降分離、凝集、肥大成長等に起因する場合が多いが、就中肥大成長を抑制することが最も困難である。特に僅水溶性有効成分を水中に分散させたときこの傾向が著しくあらわれる。農薬活性成分、たとえば一般の有機リン剤、カーバメート剤、有機塩素剤あるいはビレスロイド系活性成分、その他疏水性かつ難水溶性薬剤といえども0.1ppm～1%程度の水溶性を有するのが通常である。

一般に水性懸濁剤とする場合、分散粒子の粒度は3～10μ以下に微細分散させるが、これを室温1ケ年～2ケ年保存すると、陥々に分

(6)

ポリビニルアルコール、エチレングリコールおよび流動パラフィンは食品添加物あるいは一般工業用品として容易に入手できるものである。すなわち、本発明はこれら各成分を必須成分として含有せるところに特徴が存在するのであって、この内一つが欠げても、本発明は達成されない。

HLB5以下の界面活性剤としては、ソルビタンアルキレート、ポリオキシエチレンアルキル(またはアルキルアリル)エーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、植物油のポリオキシエチレン付加物、脂肪酸モノグリセライド、~~一ポリブロピレングリコール~~、~~一~~ポリエチレンジリコール、ブロックコポリマー等が適用できるが、ソルビタンアルキレート特にソルビタントリまたはテトラオレエートが最も好ましい。ポリビニルアルコールとしては特に限定はないが、最も好ましいのはケン化度75～82モル%、重合度1500～2600のものである。エチレングリコール、流動パラフィンも特に限定はなく市販工業品が適用できる。またこ

(6)

れらのより好ましい添加量は界面活性剤およびポリビニルアルコール 0.5~3.0%、エチレングリコールおよび流動パラフィン 5~30%である。また農薬活性成分としては常温で固体であり、水溶解度が 0.1 ppm ~ 1% の範囲内であれば殺虫、殺菌、除草剤、その他有害生物防除剤何れも特に限定はなく適用可能である。水に温和した場合容易に分解するものは好ましくないが、本組成物とするときは、水との接触の機会はきわめて少なくなるので多少不安定な薬剤でも 1~2 年の保存に耐え得る安定な製剤とすることが可能である。また、農薬活性成分は 1 種に限定されることはなく、2 種あるいはそれ以上の混合薬剤として適用することは何ら支障なく可能であり、また、常温で液体の農薬活性有効成分であっても水溶性が前記した範囲内の難水性成分であり、固体活性成分と混用する場合に限り本組成物中に温和して、2 種あるいはそれ以上の混合薬剤とすることも可能である。ただし、その場合液体有効成分の

特開昭55-36458 ③、量は固体有効成分の等量以下であることが好ましい。

本発明の実施方法は、当業者が常備する装置を用いて以下に述べると容易に行なうことができる。すなわち、あらかじめ粒度 100 μ 以下に粗粉碎した固体農薬活性成分と HLB 5 以下の界面活性剤、エチレングリコール、流動パラフィンおよびポリビニルアルコールを溶解した水を混合してからサンドミルを通過させ、固体農薬活性成分の粒度を 5 μ 以下、好ましくは 2~3 μ 以下に微粉碎すれば、そのままで安定な製剤とすることができる。100 μ 以下に予備粗粉碎する方法としては、ハンマーミル等で乾式粉碎してから、他成分と混合しても良いが、固体活性成分とその他成分とを混合したものをあらかじめコロイドミルまたは摺漿機等で粗粉碎してからサンドミルにてさらに微粉碎するのが好ましい。サンドミルの粉碎媒体としてはスチール、磁製、オタクサンド、ガラスピース等いずれでも良いが、最も好ましいのはガラスピ

(7)

(8)

スであり、その粒度は 0.5~1.5 μ で可能な限り粒度範囲の小さいものが好ましい。サンドミル掛けの条件としては、粉碎媒体量、アジャーター形状および回転数、スラリー粘度、粉碎時間（送液速度）等種々適正設定しなければならないが、これは各製剤ごとに適正条件を検討設定すればよい。サンドミル以外の湿式粉碎機、たとえば前記した摺漿機、ポールミル、アトライタ等も適用不可能ではないが、粒度分布が広くなったり、あるいはまだ粉碎に長時間を要する等あまり好ましくない。

以下に実施例をあげて本発明の方法をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例 1

3-メチルフェニルジ-メチルカーバメート（水溶性 2600 ppm / 30 °C）25 部、ソルビタントリオレエート（HLB 1.8）3 部、ポリビニルアルコール（ゴーセノール KH-20 日本合成商品名、けん化度 78.5~81.5%、重合度 2000）

2 部、エチレングリコール 1.5 部、流動パラフィン 1.5 部および水 20 部を品川万能ミキサー（三英製作所製）で温めし、TK マイコロイダー（特殊機化工業製）を用いて粒度 100 μ 以下に予備分散し、これに残りの水 20 部を加えて 1.0~1.5 μ のガラスピーズ 1.5 L を充填した 2 ルペッセル容量のサンドグラインダー（五十嵐製作所製サンドミル）を用い、流速 30 L / 時、アジャーター回転数 2000 rpm でさらに微分散して 3-メチルフェニルジ-メチルカーバメート 2.5% を含有する水性懸濁製剤を得た。この懸濁組成物の分散粒子はほぼ 3 μ 以下、中心粒度はほぼ 1 μ 前後であり、流動性の良い懸濁組成物であった。この懸濁水性製剤 500 ml をポリエチレン瓶に入れ密栓して室温条件下に 2 年間保存したところ分離および硬い沈降層の形成もなく、また分散粒子はほぼ 3 μ 以下、中心粒度は 1~2 μ と僅かに肥大成長したのみで流動性を失することもなく、充分に実用可能な物性を維

(9)

(10)

持することが認められた。またこの懸濁組成物 0.5 部を 250 ml 有機メスクリンジャーに採り 3 °硬水で 250 ml とし 30 回転倒攪拌したところ均一な分散希釈液が得られた。まだこれを 20 °C 条件下に 1/5 分間静置し、中央部 25 ml を採取する方法で懸垂率を測定したところ 98.2 % であり希釈散布液としてもきわめて安定な懸濁性を維持することが認められた。

実施例 1

本発明の組成がいかに特異的に優れたものであるかをより明らかにするため、実施例 1 の組成中、農薬活性成分および水を除く他の本発明必須成分について界面活性剤を HLB 5 以上とし、ポリビニルアルコール、エチレングリコール、流動パラフィンをそれぞれ無添加または他のものに置換えて実施例 1 と同様にして懸濁組成物を調製し、分離性および分散粒子の肥大成長性を実施例 1 の組成物と比較調査した。

(1)

(2)

(2) 試験結果

保存条件: 100 ml ポリエチレンビン密栓 25 °C (± 5 °C)
室温 3 ヶ月

No.	粒 度		分離性	
	調製時	保存後	上部の透明層	硬い沈降層
実施例 1	3 μ	3 μ	0 %	0 %
実施例 1A	3 μ	50~100 μ	30 %	30 %
2	5 μ	10~50 μ	20 %	5 %
3	3 μ	5~30 μ	5 %	0 %
4	分散せず			
5	3 μ	5~30 μ	10 %	10 %
6	3 μ	10~50 μ	15 %	5 %
7	3 μ	50~100 μ	20 %	5 %
8	3 μ	10~30 μ	20 %	10 %
9	3 μ	50~100 μ	30 %	20 %
10	3 μ	10~50 μ	10 %	10 %
11	3 μ	10~100 μ	5 %	5 %

以上の結果より、本発明の組成がいかに特異的に有効であるかがわかる。

実施例 2

2, 4-ジメチルフェニルジメチルカーバメート (水溶性 1300 ppm / 30 °C) 1/5 部、

(3)

(4)

(3) 組成

No.	界面活性剤 (HLB)	成分 A	成分 B	成分 C
1	ソグニンスルフォン酸カルシウム (-)	ポリビニルアルコール	エチレングリコール	流動パラフィン
2	ポリオキシエチレン / ジュノールエーテル (1/24)	-	-	-
3	ソルビタンモノラウレート (7.7)	-	-	-
4	ソルビタントリオレート (1.8)	無添加	-	-
5	-	カルボキシカルボローズ	-	-
6	-	アラビアガム	-	-
7	-	ポリビニルアルコール	無添加	-
8	-	-	グリセリン	-
9	-	-	エチレングリコール	無添加
10	-	-	-	ケロシン
11	-	-	-	純実油

農薬活性成分の種類、添加量および各助剤の添加量は実施例 1 と同じ。

4、 5、 6、 7-テトラクロルフタリド (水溶性 1 ~ 2 ppm / 25 °C) 1/5 部を農薬活性成分とし、これにポリビニルアルコール (ゴーセノールエド-17、ケン化度 78.5 ~ 81.5、重合度 1700) 2 部、オレイン酸モノグリセライド (HLB 3.4) 3 部、エチレングリコール 1.0 部、流動パラフィン 1.0 部および水 2.5 部を実施例 1 と同様に粗粉砕し、これに残りの水 2.0 部を加えて同じく実施例 1 と同様にして分散粒子の粒度 3 μ 以下の流動性の良い水溶性懸濁剤を得た。この懸濁組成物 100 ml をポリエチレン・セロファンラミネート袋に入れヒートシール密封したものを室温条件下および 40 °C 条件下に保存したところ、室温条件 1 年および 40 °C 条件 3 ヶ月後で、分離は全くなく、分散粒子の粒度も 3 μ 以下と粒子肥大成長はほとんど認められなかった。また袋を開封して懸濁液を排出し、ほぼ等量の水で袋を洗いこの水を加えてよく混合してからさらに水を加えて 10 倍および 300 倍希釈液

を調製したところ、均一な分散系が得られた。またこの稀釀液 250 ml を 250 ml 共栓メスシリンダーに採り 30 回倒立攪拌し、20°C 条件下に 1 分間放置してから、液の中央部 25 ml の懸濁液を採取し、全体に対する採取 25 ml 中の有効成分より懸垂率を測定したところ、それぞれ 10 倍希釀液で 91.8% ± 93.2%、300 倍希釀液で 93.5% ± 94.3% であり希釀數布液においても安定な懸濁性を維持することが認められた。

実施例 3

1-ナフチルジ-メチルカーバメート（水溶性 84 ppm / 30°C）20 部、0.0-ジメチル-0-メチル-4-ニトロフェニルフエスフォロチオエート（水溶性 14 ppm / 30°C 融点 0.3°C）20 部を有効成分とし、これとポリビニルアルコール（ゴーセノール KH-20、前記）2 部、ソルビタントリオレエート（HLB 1.8）3 部、エチレングリコール 10 部、流動パラフィン 10 部および水 35 部で実

(15)

特開昭55-36458 (5)
実施例 1 と同様にして固体被体農薬活性成分混
合水性懸濁製剤を得た。この分散粒子は径 3 μ 以下であり、実施例 2 と同様の試験を行
なったとき、粒子肥大成長性および沈降分解
性はほとんどなく、懸垂率は各有効成分それ
ぞれ 10 倍希釀液で 89.0%、87.6%、300 倍
希釀液で 90.3%、91.5% であった。

実施例 2

実施例 1, 2 および 3 により得られた各水
性懸濁製剤をガラスビン密栓条件で 40°C 3
ヶ月および 25°C (± 3°C) 室温 1 年間保存
したときの各有効成分の安定性を調べたと
ころ、以下のとおりはほとんど分解はなく、充分
実用に供試し得る製剤であることが認められ
た。

(16)

供試サンプル	測定時 40°C 3ヶ月後	有効成分含量(%) (内臓存率)	
		初期	40°C 3ヶ月後
実施例 1 の製剤	24.3	23.4(96.3)	23.6(97.3)
実施例 2 の製剤	14.6	14.2(97.3)	14.7(99.3)
実施例 3 の製剤	19.4	19.5(99.5)	19.6(100)
	19.4	17.6(90.7)	18.4(94.9)

手続補正書（自発）

昭和 58 年 11 月 15 日

特許庁長官 鹿谷善二 殿

1. 事件の表示

昭和 58 年 特許第 110942 号

2. 発明の名称

安定な水性懸濁農薬組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 大阪市東区北浜 5 丁目 15 番地

名称 (209) 住友化学工業株式会社

代表者 土方 武

4. 代理人

住所 大阪市東区北浜 5 丁目 15 番地

住友化学工業株式会社内

氏名 弁理士 (6146) 木村勝彦
TEL (06) 220-3404 FAX (06) 278-7086

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄



6. 補正の内容

(1) 明細書第3頁下から第4行目に「分散値」とあるを「分散質」と訂正する。

(2) 同第4頁第2行目～第7行目に「(特公昭……号明細書)。」とあるを下記のように訂正する。

「(特公昭46-20519号、48-8
8150号、52-148625号、特開昭
48-89617号、48-52918号、
49-126635号、50-76236号、
52-64431号、52-128226号
公報、米国特許第2976210号、295
7808号、3184380号、40716
17号明細書)。」

(3) 同第7頁第5行目～第6行目に「0.1 ppm
～1%の範囲内」とあるを「1重量%以下」と訂正する。

以上